第27卷 第1期 2015年1月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.1 Jan. 2015

三聚磷酸铝和氧化铈改性的环氧富镁涂层对AZ91D镁合金的保护性能研究

范育京 左 禹 赵旭辉 唐聿明

北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029

摘要: 通过在环氧涂层中加入镁粉、三聚磷酸铝和氧化铈，制备了对AZ91D镁合金具有优良保护效果的耐蚀涂层，利用Machu测试、电化学阻抗 (EIS) 和扫描电镜 (SEM) 等方法研究了三聚磷酸铝和氧化铈对涂层保护性能的影响。结果表明，含50%Mg的环氧富镁涂层经过约2000 h浸泡后基体发生腐蚀，涂层失效，而添加10%三聚磷酸铝、0.25%氧化铈的40%Mg富镁涂层经过4488 h浸泡后基体仍然未发生明显腐蚀。三聚磷酸铝和氧化铈在富镁涂层中能够显著抑制Mg颗粒的活性，延长镁粉对镁合金基体的保护作用时间，同时也能一定程度上提高涂层的致密性，改善涂层的屏蔽性能，二者的作用相互叠加，有效提高了涂层的综合保护性能。

关键词: 镁合金 富镁涂层 三聚磷酸铝 氧化铈 保护性能

中图分类号: TG174.4 **文献标识码**: A **文章编号**: 1002-6495(2015)01-0001-06

Performance of Aluminum Triphosphate and Ceria Modified Mg-rich Epoxy Coating on AZ91D Magnesium Alloy

FAN Yujing, ZUO Yu, ZHAO Xuhui, TANG Yuming

School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

Abstract: A corrosion resistant coating for AZ91D magnesium alloy was prepared by adding pure magnesium particles, aluminium triphosphate (SAP) and ceria in an epoxy coating. The performance of the coating in 3%NaCl solution was studied with methods of Machu test, electrochemical impedance measurement and scanning electron microscope. The results show that the Mg-rich epoxy coating failed and the magnesium substrate was corroded after immersion for about 2000 h, while no corrosion was observed beneath the coating with SAP and ceria addition after immersion for 4448 h . Distinctly the added SAP and ceria can decrease the activity of magnesium particles in the Mg-rich epoxy and thereby prolong the life time of the coating. On the other hand, the compactness and the barrier property of the coating are improved as well.

Key words: AZ91D magnesium alloy, Mg-rich coating, aluminium triphosphate, ceria, performance

1 前言

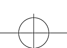
Mg及镁合金具有高的比强度和比刚度，以及良好的阻尼性、切割加工性能和电磁屏蔽性能，被广泛应用于电子产品、航空航天和车辆等领域[1]。但是Mg的化学稳定性低，耐蚀性差，这对于镁合金的广泛应用产生了诸多限制[2]。有机涂层是对材料进行防腐蚀保护的最简单的手段[3]，为进一步提高涂层耐蚀性，通常在涂层中添加活性颜料，利用其牺牲阳极的作用保护基底，例如富锌涂层广泛用于钢结构

定稿日期: 2014-03-18

作者简介: 范育京，男，1988年生，硕士生

通讯作者: 左禹，E-mail: zuoy@mail.buct.edu.cn，研究方向为局部腐蚀机理，表面改性与涂层技术

DOI: 10.11903/1002.6495.2014.057



的保护。我们在前期工作中采用纯镁粉加入环氧清漆中制成了富镁涂层，利用纯Mg的高活性对AZ91D镁合金基体产生阴极保护作用，涂层保护性能显著提高[4]。但镁粉的活性较高，适当降低镁粉反应活性，延长镁粉与电解质溶液反应时间，进而延长镁粉对基体的阴极保护作用时间，有利于进一步提高富镁涂层对镁合金基体的保护性能和寿命。通过添加氧化铈或者三聚磷酸铝等颜料能够进一步增强富镁涂层对镁合金的保护效果[5,6]。在上述基础上，本文研制了一种含有氧化铈和三聚磷酸铝的环氧富镁涂层，通过调整其配方组分，显著增强了涂层对AZ91D镁合金的保护作用。

2 实验方法

实验采用AZ91D镁合金作为基体材料，其成分(质量分数，%)为：Al 9.4，Zn 0.82，Mn 0.23，Fe 0.005，Si 0.01，Ni 0.002，Cu 0.02，Mg余量。环氧清漆为双组份商用成品环氧漆KFH-01，加入的填料包括平均粒径为25 μm的99.9%纯镁粉，改性三聚磷酸铝(SAP-1)和平均粒径为0.3 μm的99.99%氧化铈，以及硅烷KH-560。

将AZ91D镁合金板材切割成50 mm×50 mm×2 mm，用240#水砂纸去除氧化皮至合金表面光亮，依次用去离子水、丙酮(99.5%)除油，晾干备用.

称取一定量环氧树脂，滴加颜料质量1%的硅烷偶联剂，再分别加入填料，其含量见表1，最终填料体积浓度均在42%~43%之间。搅拌并超声分散20 min，加入H01-1配套固化剂，环氧树脂与固化剂的质量比为10∶3。配制成的涂料熟化1 h。

采用常规涂刷方法在镁合金基体上制备涂层，涂层晾干时间为7 d。用TT 230非磁性测厚仪测出涂层厚度约为(120±10) μm。

Machu测试是检测涂层耐蚀性的加速腐蚀实验，Machu溶液由(50±1) g/L氯化钠，(5±1) mL/L过氧化氢和(10±1) mL/L乙酸组成，测试温度(37±1) ℃，实验时间(48.0±0.5) h。24 h后，补充过氧化氢5 mL/L。镁合金试样表面涂层完全干燥后，用刻刀在涂层表面划两道夹角90°、长30 mm的划痕，划痕到达基底。将试样放入Machu溶液中测试，48 h后在光学量微镀下观察涂层表面腐蚀形貌，以判定涂层的耐蚀性能。

表1 4种富镁涂层中颜填料占漆膜的含量(质量分数/%)

Table 1 Pigment compositions with respect to the dry paint film mass

Sample	MRP	MRP-CeO_2	MRP-SAP	MRP-SAP-CeO_2
Mg particles	50	50	40	40
SAP-1	0	0	10	10
CeO_2	0	0.25	0	0.25

电化学阻抗测试采用PARSTAT 2273电化学工作站，在开路电位下测试镁合金涂层试样在3%NaCl溶液中的电化学阻抗谱图，测试频率范围为10^5~10^{-2} Hz，交流正弦波信号幅值为10 mV。电解池采用传统的三电极体系，饱和甘汞电极(SCE)为参比电极，铂电极(Pt)为辅助电极，带有涂层的AZ91D镁合金为工作电极，测试面积约为10 cm^2。用ZsimpWin软件对阻抗数据进行处理，为了得到更准确的拟合结果采用常相位角Q进行拟合：

$$Z_Q = \frac{1}{Y_0(j\cdot 2\pi f)^n} \tag{1}$$

其中，Y_0是CPE常数，$j=\sqrt{-1}$，f是频率(Hz)，$n=\alpha/(\pi/2)$，α是CPE的相位角。

3 结果与讨论

3.1 Machu测试

图1为富镁涂层(MRP)试样和MRP-SAP-CeO_2试样经过Machu测试后的结果，MRP试样在划叉处涂层与基体出现了严重的剥离现象(图1a)，去除涂层后可以看到镁合金基体在划叉处及其周围腐蚀严重(图1b)。而MRP-SAP-CeO_2试样在Machu测试后涂层表面仍保持平整，未发现明显的气泡和剥离现象(图1c)，去除涂层后发现划叉处镁合金基体的腐蚀较轻(图1d)，表明同时添加三聚磷酸铝和氧化铈后富镁涂层对AZ91D镁合金基体的保护作用显著增强。

3.2 电化学阻抗测试和数据拟合

电化学阻抗测试是定量反映涂层降解与失效过程的手段之一。图2是MRP试样在3%NaCl溶液中浸泡不同时间后的电化学阻抗谱图。浸泡1 h后Nyquist图表现为一个时间常数，低频(0.01 Hz)阻抗模值为10^9 Ω·cm^2，Bode图在低频处出现了一段平台，说明溶液已经渗入富镁涂层[7]。随着浸泡时间的延长，由于溶液向涂层内部逐渐渗透，涂层中的镁粉逐渐发生反应，低频阻抗模值也逐渐降低。在浸泡72~168 h过程中，阻抗模值又逐渐升高，这与涂层内部镁粉腐蚀产物$Mg(OH)_2$的形成有关，一定程度上填补了涂层内的微孔，使得涂层的屏蔽性能有所提高[6]。在浸泡168~600 h过程中，Nyquist图无明显变化，阻抗下降缓慢，表明此时涂层防护性能维持稳定，无显著劣化现象。在浸泡600~1248 h过程中，涂层内部缺陷逐渐增多，容抗弧的半径又逐渐减小，低

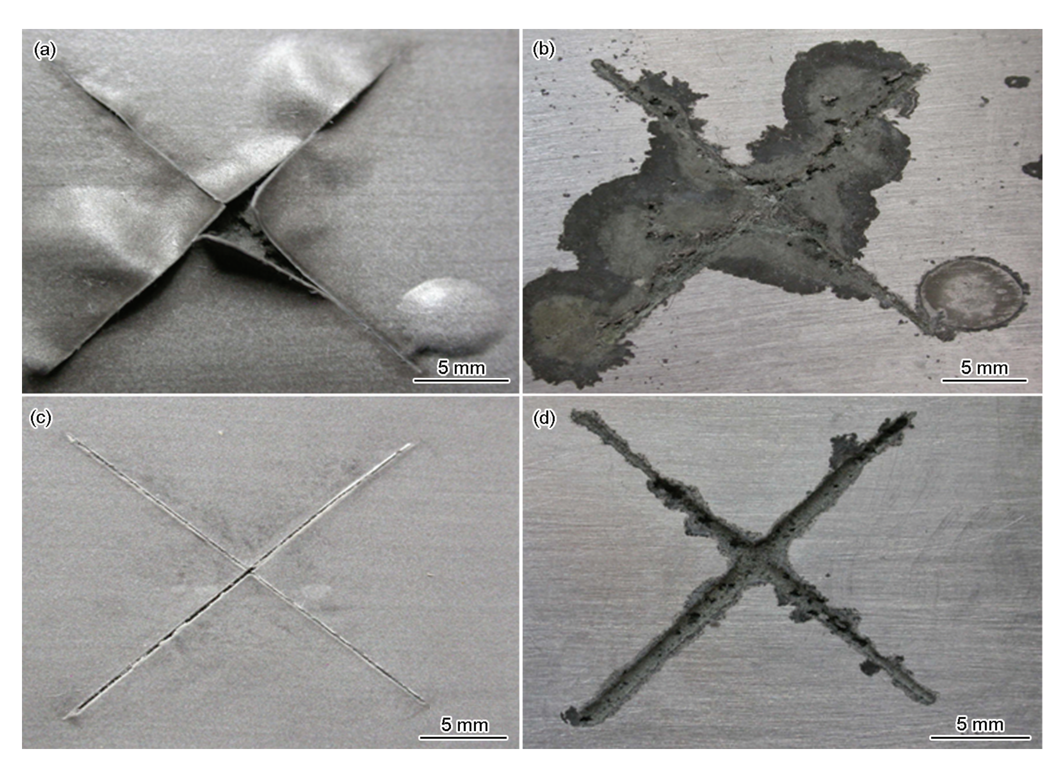


图1 划叉试样经Machu实验后的结果

Fig.1 Machu testing results for scratched coating samples: (a) MRP, (b) MRP after removing coating, (c) MRP-SAP-CeO_2, (d) MRP-SAP-CeO_2 after removing coating

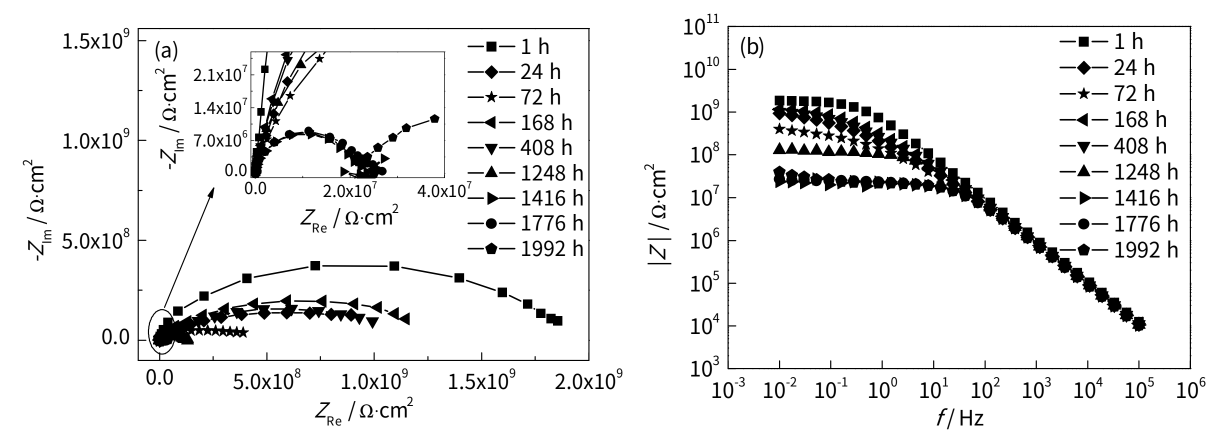


图2 富镁涂层试样在3%NaCl溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱

Fig.2 Nyquist (a) and Bode (b) plots of MRP coated sample in 3%NaCl solution after different time of immersion

频阻抗逐渐降低。浸泡1992 h后，MRP试样的低频阻抗模值显著下降，接近10^7 Ω·cm²，在Nyquist图的低频段可观察到第二个容抗弧，说明此时镁合金基体已发生腐蚀，涂层失效[8]。

图3是MRP-SAP-CeO_2试样在3%NaCl溶液中浸泡不同时间后的电化学阻抗谱图。浸泡1 h涂层展现了良好的屏蔽性能，低频阻抗模值达到了10^{10} Ω·cm²。随着溶液向涂层内部逐渐渗透，容抗弧半径逐渐减小，312 h以后随着浸泡时间的延长，由于镁粉腐蚀产物填补涂层孔隙导致阻抗模值又逐渐升高。在552 h到4488 h过程中，阻抗模值下降非常缓慢，并且Nyquist图仍表现为一个半圆弧，说明涂层并未发生明显劣化。相比MRP试样，MRP-SAP-CeO_2试样上富镁涂层对镁合金基体的保护作用时间显著延长。

MRP试样在浸泡1 h溶液就渗入涂层，镁粉开始反应，此时可以采用Model A等效电路对电化学阻抗测试结果进行拟合，拟合结果如图4a所示，其中Q_c为涂层电容，R_c为涂层电阻，R_{ct}为镁粉的反应电阻，Q_{dl}为镁粉/溶液界面的双电层电容。拟合时发现随浸泡时间不同，Q_{diff}的指数n在0.3~0.5之间波动，表明此时溶液在涂层中电化学反应为有限层扩散[9,10]控制。Q_{diff}和电阻R_{diff}并联组成Z_{diff}，而Z_{diff}与镁粉颗粒的腐蚀产物阻塞填塞通道引起的有限层扩散

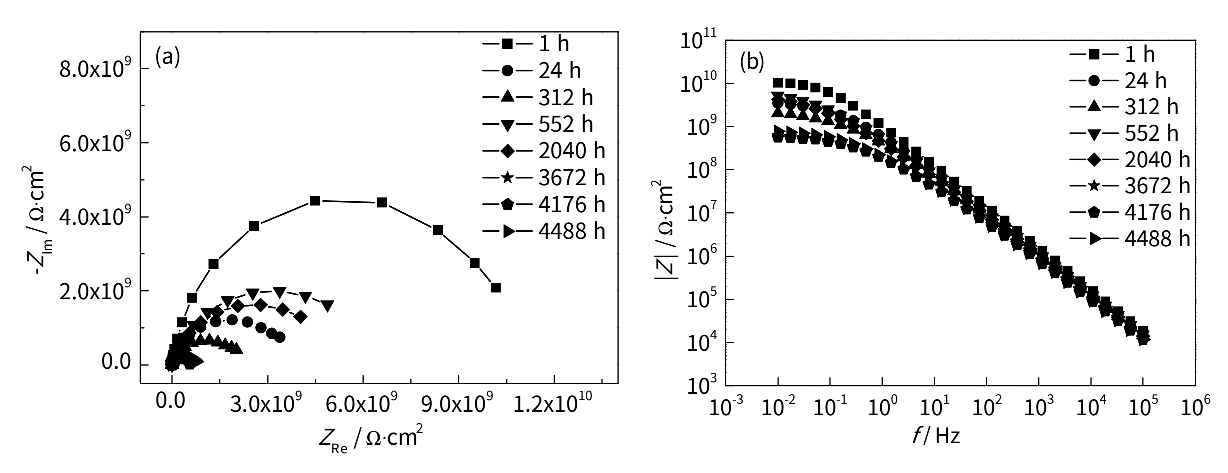


图3 MRP-SAP-CeO_2试样在3%NaCl溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱

Fig.3 Nyquist (a) and Bode (b) plots of MRP-SAP-CeO_2 coated sample in 3%NaCl solution after different time of immersion

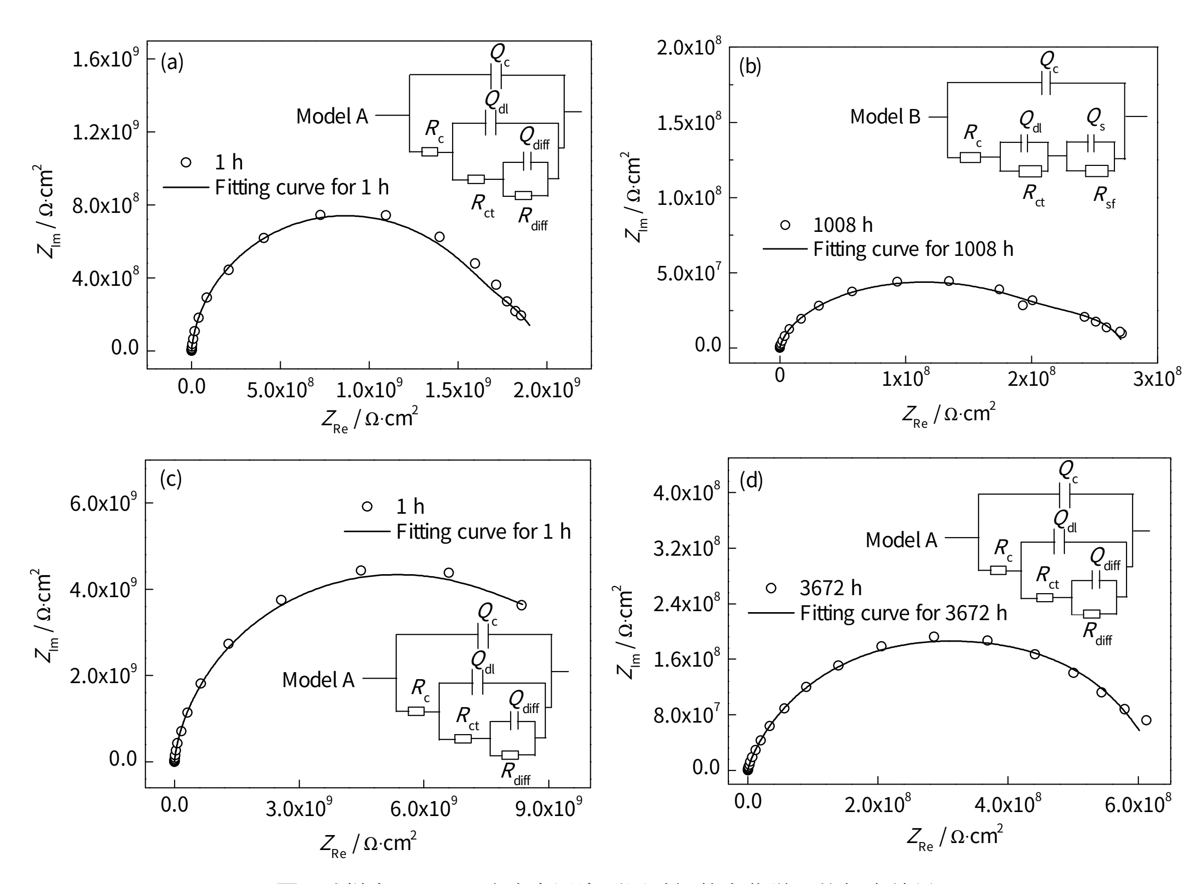


图4 试样在3%NaCl溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗拟合结果

Fig.4 EIS fitting results for samples immersed in 3%NaCl solution for different time: (a) MRP sample after 1 h immersion, (b) MRP sample after 1008 h immersion, (c) MRP-SAP-CeO_2 sample after 1h immersion, (d) MRP-SAP-CeO_2 sample after 3672 h immersion

有关。MRP试样在3%NaCl溶液浸泡1008 h后，其电化学阻抗谱图上出现了两个容抗弧，此时采用Model A等效电路已不能很好的拟合电化学阻抗谱图，而采用Model B等效电路则可以得到很好的拟合结果，如图4b所示。其中Q_{sf}为镁合金基体腐蚀层的电容，R_{sf}为基体腐蚀层的电阻[9,11]，产生另一个时间常数 ($C_{sf}R_{sf}$) 的原因是由于腐蚀介质沿着涂层/基体界面有一个横向扩散的过程，表明溶液已经渗入到镁合金基体表面，并且基体开始发生腐蚀。

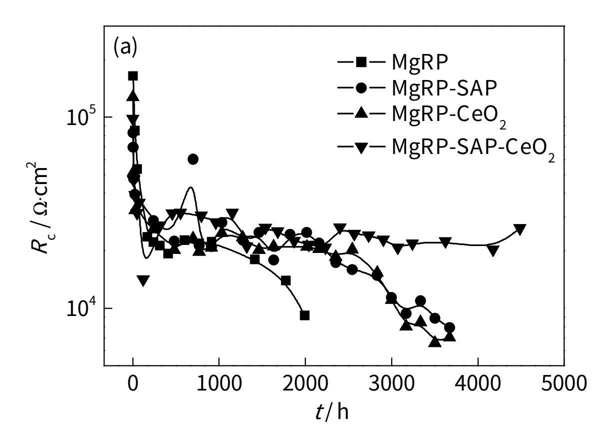
MRP-SAP-CeO_2试样同样在浸泡1 h后由于溶液的渗入而使得镁粉发生反应，因此需要采用Model A等效电路进行拟合 (图4c)，而其在浸泡3672 h后采用Model A等效电路依旧能够很好地拟合 (图4d)，表明添加三聚磷酸铝和氧化铈后显著延长了富镁涂

层对镁合金基体的保护时间。

图5是4种富镁涂层试样在3%NaCl溶液中浸泡不同时间的阻抗拟合参数的变化。涂层电阻R_c可以用来衡量涂层中的孔隙以及评价涂层的劣化程度。在浸泡初期由于溶液逐渐渗入涂层，涂层内的渗透通道增多，因而涂层电阻发生明显的下降[12,13]，4种富镁涂层均表现出这样的趋势。浸泡大约240 h之后，4种试样的涂层电阻R_c逐渐升高，可能是由于镁粉的腐蚀产物填补了涂层中部分孔隙，一定程度上改善了涂层屏蔽性。从图5a中可以看出在浸泡中期MRP-CeO_2试样、MRP-SAP试样和MRP-SAP-CeO_2试样的涂层电阻R_c均要高于MRP试样的涂层电阻R_c，说明三聚磷酸铝和氧化铈的添加使得涂层在浸泡过程中的屏蔽性有所增加。MRP试样在浸泡大约912 h后，涂层电阻R_c又发生显著的下降，说明此时MRP试样涂层已经发生很明显的劣化现象，涂层开始逐渐失去保护作用，而MRP-CeO_2、MRP-SAP试样在浸泡2000 h左右才发生显著地下降。而MRP-SAP-CeO_2试样的涂层电阻R_c在浸泡4488 h后并未发生明显下降，说明涂层未发生劣化现象，涂层的使用寿命显著延长。

R_{ct}为镁粉的界面反应电阻，可以用来评价镁粉的电化学反应活性以及镁粉与树脂界面的稳定性[14]。图5b显示了4种涂层试样镁粉反应电阻R_{ct}随浸泡时间的变化曲线。在浸泡初期镁粉反应电阻R_{ct}发生明显的降低，这是由于溶液渗入涂层内部，镁粉表面的氧化物溶解使其暴露于溶液中，从而提高了镁粉的反应活性。与涂层电阻R_c发生的变化类似，在浸泡大约240 h之后，镁粉反应电阻R_{ct}又发生一定程度上的升高，这可能是由于镁粉发生反应产生的腐蚀产物包覆于镁粉颗粒表面从而使镁粉反应活性面积降低所致。在浸泡后期，由于涂层的劣化，涂层中缺陷大量增加，两种涂层试样的反应电阻R_{ct}值均显著下降。从图5b中可以看出MRP试样镁粉反应电阻R_{ct}值最低，MRP-CeO_2试样的R_{ct}值相对较高；MRP-SAP试样的镁粉反应电阻R_{ct}值相对MRP试样和MRP-CeO_2试样高出一个数量级，表明MRP-SAP试样在浸泡一定时间后包覆于镁粉表面的腐蚀产物更加致密，镁粉的反应活性面积更低。而MRP-SAP-CeO_2试样的镁粉反应电阻R_{ct}值在4种涂层中最高。浸泡后的形貌观察表明 (图6)，镁粉在三聚磷酸铝和氧化铈的共同作用下形成的产物最致密，因而镁粉反应活性最低。

富镁涂层中由于镁粉颗粒对AZ91D镁合金基体的阴极保护功能而比环氧涂层对镁合金基体具有更好的保护作用[4]。但是由于Mg的化学反应活性很高，富镁涂层中镁粉会在水溶液中发生反应生成$Mg(OH)_2$[14]，$Mg(OH)_2$可以填充涂层中的孔隙，在一定程度上改善了涂层的屏蔽性能，但是$Mg(OH)_2$结构比较疏松，因此对于增强涂层的屏蔽性能作用有限。富镁涂层中添加三聚磷酸铝后，由于三聚磷酸铝的溶液在pH值6~8之间具有缓冲性能[15]，当涂层中镁粉发生反应而使周围环境的pH值升高时，三聚磷酸铝的溶解可以中和镁粉反应产生的OH^-，从而减缓了$Mg(OH)_2$在镁粉周围的堆积，延长富镁涂层对AZ91D镁合金基体的阴极保护作用时间[6]。另一方面，由于氧化铈在金属表面比氧更具有亲和力，可以优先在镁粉表面聚集和附着形成包覆，进而抑制镁粉的阳极反应，延长镁粉的保护作用时间[16]。三聚磷酸铝和氧化铈的同时添加后，由于三聚磷酸铝的PH值缓冲性能以及氧化铈的抑制阳极反应作用的叠加使得镁粉的反应活性得到了更有效地降低，显著延长了镁粉的反应活性时间以及对镁合金基体的阴极保护时间，同时对应于镁粉溶解的阴极析氢



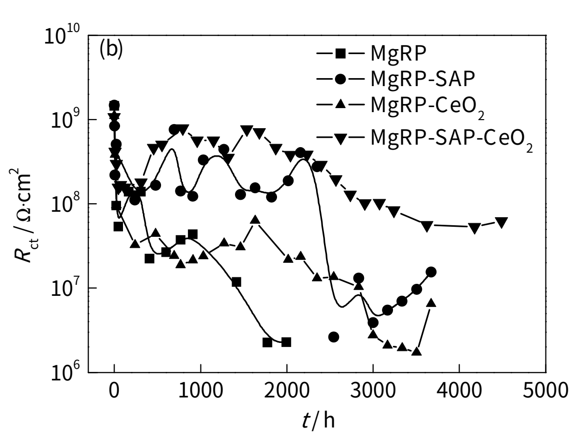


图5 4种富镁涂层试样在3%NaCl溶液中浸泡不同时间的阻抗拟合参数的变化

Fig.5 Variations of EIS parameters for the four types of coating in 3%NaCl solution with time: (a) the coating resistance R_c, (b) the reaction resistance R_{ct}

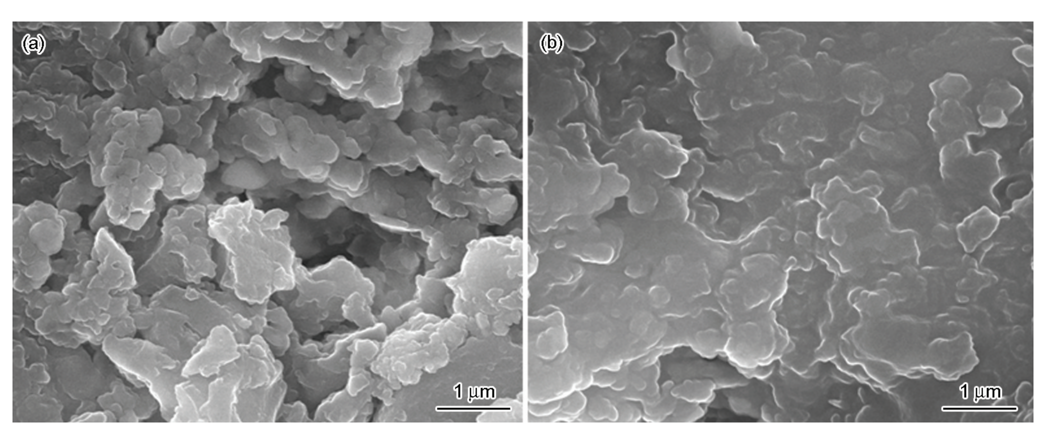


图6 两种富镁涂层试样在3%NaCl溶液中浸泡不同时间镁粉表面的腐蚀产物形貌

Fig.6 SEM images of the corrosion products on surface of the magnesium particles after the coating was immersed in 3%NaCl solution: (a) Mg-rich primer after 1992 h immersion, (b) MRP-SAP-CeO_2 coating after 3672 h immersion

速度也降低，可使涂层的鼓泡现象减轻[17]。此外，三聚磷酸铝和氧化铈都能够进一步提高涂层的抗渗透性能，并在一定程度上抑制镁合金基体的溶解反应[5,6]，从而使涂层对AZ91D镁合金的保护效果明显提高。

4 结论

(1) 通过在环氧涂层中加入镁粉、三聚磷酸铝和氧化铈制备了对AZ91D镁合金具有优良保护效果的镁合金耐蚀涂层。在3.5%NaCl溶液中的浸泡试验结果表明，含50%Mg的环氧富镁涂层经过大约2000 h浸泡后基体发生腐蚀，涂层失效，而添加10%三聚磷酸铝、0.25%氧化铈的40%Mg富镁涂层经过4488 h浸泡后基体仍然未发生明显腐蚀。

(2) 三聚磷酸铝和氧化铈在富镁涂层中能够显著抑制镁颗粒的活性，延长镁粉对镁合金基体的保护作用时间，同时也能一定程度上提高涂层的致密性，改善涂层的屏蔽性能，二者的作用相互叠加，有效提高了涂层的综合保护性能。

参考文献

[1] Mordike B L, Ebert T. Magnesium-properties-applications-potential [J]. Mater. Sci. Eng., 2007, A302: 37

[2] Song G L. Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys [J]. Adv. Eng. Mater., 2005, 7: 563

[3] Hu R G, Zhang S. Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings [J]. Prog. Org. Coat., 2012, 73: 129

[4] Lu X Y, Zuo Y, Zhao X H, et al. The study of a Mg-rich epoxy primer for protection of AZ91D magnesium alloy [J]. Corros. Sci., 2011, 53: 153

[5] 王雅萍, 赵旭辉, 卢向雨等. 二氧化铈对AZ91D镁合金上富镁涂层性能的影响 [J]. 物理化学学报, 2012, 28(2): 407

[6] Lu X Y, Zuo Y, Zhao X H, et al. The influence of aluminum tri-polyphosphate on the protective behavior of Mg-rich epoxy coating on AZ91D magnesium alloy [J]. Electrochim. Acta, 2013, 93: 53

[7] 胡吉明, 张鉴清, 谢德明等. 环氧树脂涂覆LY12铝合金在NaCl溶液中的阻抗模型 [J]. 物理化学学报, 2003, 19(2): 144

[8] Scully J R, Hensley S T. Lifetime prediction for organic coatings on steel and a magnesium alloy using electrochemical impedance methods [J]. Corros. Sci., 1994, 50: 705

[9] Zhang J T, Hu J M, Zhang J Q, et al. Studies of water transport behavior and impedance models of epoxy-coated metals in NaCl solution by EIS [J]. Prog. Org. Coat., 2004, 51: 145

[10] Marchebois H, Keddam M, Savall C, et al. Zinc-rich powder coatings characterisation in artificial sea water EIS analysis of the galvanic action [J]. Electrochim. Acta, 2004, 49: 1719

[11] Hu J M, Zhang J Q, Cao C N. Determination of water uptake and diffusion of Cl^- ion in epoxy primer on aluminum alloys in NaCl solution by electrochemical impedance spectroscopy [J]. Prog. Org. Coat., 2003, 46: 273

[12] Kendig M, Mansfeld F, Tsai S. Determination of the long term corrosion behavior of coated steel with A.C. impedance measurements [J]. Corros. Sci., 1983, 23: 317

[13] Amirudin A, Thierry D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals [J]. Prog. Org. Coat., 1995, 26: 1

[14] Battocchi D, Simoes A M, Tallman D E, et al. Electrochemical behaviour of a Mg-rich primer in the protection of Al alloys [J]. Corros. Sci., 2006, 48: 1292

[15] Lu Q H, Hu Y H. Synthesis of aluminum tri-polyphosphate anticorrosion pigment from bauxite tailings [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2012, 22: 483

[16] Nickolova D, Stoyanova E, Stoyachev D, et al. Protective effect in sulfuric acid media of alumina and ceria oxide layers electrodeposited on stainless steel [J]. Surf. Coat. Technol., 2008, 202: 1876

[17] Scharnagl N, Blawert C, Dietzel W. Corrosion protection of magnesium alloy AZ31 by coating with polyetherimides [J]. Surf. Coat. Technol., 2009, 203: 1423

